

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-085092

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

B01J 23/58

B01D 53/94

B01J 21/16

(21)Application number : 07-244341

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC

TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 22.09.1995

(72)Inventor : TAKAHASHI NAOKI
SAIKI MOTOHISA
OGAWA OSAMU
MIYOSHI NAOTO

(54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND EXHAUST GAS CLEANING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain the NO_x cleaning performance at a high level over the range of temperatures from high to low by preventing alkali metals from being transpired in vapor when exposed to high temperatures.

SOLUTION: This catalyst for cleaning an exhaust gas absorbs NO_x contained in an exhaust gas in an oxygen-rich atmosphere and cleans by reducing NO_x absorbed at a chemical equivalent point or in a reductive atmosphere with the help of a reductive component. In addition, the catalyst is composed of a porous carrier and at least, either of Zr or Si and a catalytic noble metal carried on the porous carrier and Cs. The content ratio of Zr to Cs is 0.05-2 in terms of molecular ratio, and that of Si to Cs is 0.003-1. Since Zr or Si is compounded with Cs, the transpiration of Cs in vapor at high temperatures can be prevented from occurring.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-85092

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/58			B 0 1 J 23/58	A
B 0 1 D 53/94			21/16	Z A B A
B 0 1 J 21/16	Z A B		B 0 1 D 53/36	1 0 2 H
				1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-244341	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22) 出願日	平成7年(1995)9月22日	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72) 発明者	▲高▼橋 直樹 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 大川 宏
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【課題】高温にさらされた場合でもアルカリ金属の蒸散を防止し、低温から高温まで高いNO_x浄化性能を維持する。

【解決手段】酸素過剰雰囲気において排ガス中のNO_xを吸収し、化学当量点あるいは還元性雰囲気において吸収したNO_xを還元性成分により還元浄化する排ガス浄化用触媒であって、多孔質担体と、多孔質担体に担持されたZr及びSiの少なくとも一方と触媒貴金属及びCsとからなり、ZrはCsに対するモル比で0.05～2含まれ、SiはCsに対するモル比で0.003～1含まれる。Zr又はSiがCsと複合化するため、高温時のCsの蒸散が防止される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の酸素濃度が該排ガス中の還元性成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気において該排ガス中の窒素酸化物を吸収し、該排ガス中の酸素濃度が前記化学量論比以下である化学当量点あるいは還元性雰囲気において吸収した前記窒素酸化物を前記還元性成分により還元浄化する排ガス浄化用触媒であって、

多孔質担体と、

該多孔質担体に担持されたジルコニウム及びケイ素の少なくとも一方と、触媒貴金属及びアルカリ金属とからなり、

ジルコニウムはアルカリ金属に対するモル比で0.05～2含まれ、ケイ素はアルカリ金属に対するモル比で0.003～1含まれることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 排ガス中の酸素濃度が該排ガス中の還元性成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気において該排ガス中の窒素酸化物を吸収し、該排ガス中の酸素濃度が前記化学量論比以下である化学当量点あるいは還元性雰囲気において吸収した前記窒素酸化物を前記還元性成分により還元浄化する排ガス浄化方法であって、

多孔質担体と、該多孔質担体に担持されたジルコニウム及びケイ素の少なくとも一方と、触媒貴金属及びアルカリ金属とからなり、ジルコニウムはアルカリ金属に対するモル比で0.05～2含まれ、ケイ素はアルカリ金属に対するモル比で0.003～1含まれる排ガス浄化用触媒に排ガスを接触させ、該排ガス中の窒素酸化物を還元浄化させることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項3】 アルカリ金属はセシウムであることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 排ガス浄化用触媒中に含まれるアルカリ金属はセシウムであることを特徴とする請求項2記載の排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法に関し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス、すなわち排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、水素(H₂)及び炭化水素(HC)等の還元性成分を完全に酸化するのに必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸化物(NO_x)を効率良く還元浄化できる排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからな

る耐熱性基材にγ-アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている(例えば特公昭56-27295号公報など)。

【0003】一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素(CO₂)が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃料の使用量が低減されるため燃費が向上し、また燃焼排ガスであるCO₂の発生を抑制することができる。

【0004】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比(ストイキ)の混合気が燃焼した排ガス中のCO、HC、NO_xを同時に酸化・還元し、浄化するのであって、リーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下におけるNO_xの還元除去に対しては充分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においても効率よくNO_xを浄化しうる排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化システムの開発が望まれている。

【0005】そこで本発明人は、先にカリウム(K)やナトリウム(Na)に代表されるアルカリ金属とPtとを担持した排ガス浄化用触媒を用いた排ガス浄化方法を提案している(特開平6-31139号公報)。また、リチウム(Li)、Na、K及びセシウム(Cs)などのアルカリ金属と、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)及びマグネシウム(Mg)の群から選ばれた少なくとも一種の金属と、バリウム(Ba)と、Pt及び/又はPdとを担持した排ガス浄化用触媒も提案している(特開平6-142458号公報)。

【0006】これらの排ガス浄化用触媒によれば、排ガス中の還元性成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気(リーン雰囲気)において、窒素酸化物(NO_x)がアルカリ金属などの所謂NO_x吸収材に吸収される。つまりアルカリ金属などは単独酸化物として担持されていると推定され、それがNO_xと反応して硝酸塩を生成することでNO_xが吸収されると考えられている。

【0007】そして吸収されたNO_xは、酸素濃度が化学当量点(理論空燃比:ストイキ)あるいはそれ以下(リッチ雰囲気)となったときに放出され、排ガス中に含まれるHCやCOなどの還元性成分と反応して還元浄化される。したがってリーンバーンエンジンに供給する混合気を定期的にストイキ又はリッチ側にすることで、NO_x吸収材に吸収されていたNO_xを還元浄化することができ、NO_x吸収材は次のリーン雰囲気において再びNO_xを吸収する。これにより、リーン側においてもNO_xの良好な浄化性能が得られる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記の公報には、空燃比(A/F)=18のリーン雰囲気において、入りガス温度650℃で50時間の耐久試験後、10・15モードで走行して浄化率を評価している。この評価試験では、排ガス浄化用触媒のさらされる温度域は250～300℃であり、この範囲であれば優れた浄化性能を有している。

【0009】ところが近年のエンジンの高性能化や高速道路の普及などを考慮すると、排ガス浄化用触媒は例えば400～500℃となるような、さらに高温にさらされる機会が多くなる。このため、排ガス浄化用触媒にはさらなる高温耐久性が求められている。そこで本願発明者らは、NO_xの吸収材としてアルカリ金属を用いた排ガス浄化用触媒について高温耐久性を調査した。その結果、900℃程度の過度の高温にさらされた場合にはアルカリ金属が蒸散し、NO_xの浄化率が低下することが明らかとなったのである。

【0010】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、高温にさらされた場合でもアルカリ金属の蒸散を防止し、低温から高温まで高いNO_xの浄化性能を維持することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、排ガス中の酸素濃度が排ガス中の還元性成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気において排ガス中のNO_xを吸収し、排ガス中の酸素濃度が化学量論比以下である化学当量点あるいは還元性雰囲気において吸収したNO_xを還元性成分により還元浄化する排ガス浄化用触媒であって、多孔質担体と、多孔質担体に担持されたZr及びSiの少なくとも一方と、触媒貴金属及びアルカリ金属とからなり、Zrはアルカリ金属に対するモル比で0.05～2含まれ、Siはアルカリ金属に対するモル比で0.003～1含まれることにある。

【0012】また本発明の排ガス浄化方法の特徴は、排ガス中の酸素濃度が排ガス中の還元性成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気において排ガス中のNO_xを吸収し、排ガス中の酸素濃度が化学量論比以下である化学当量点あるいは還元性雰囲気において吸収したNO_xを還元性成分により還元浄化する排ガス浄化方法であって、多孔質担体と、多孔質担体に担持されたZr及びSiの少なくとも一方と、触媒貴金属及びアルカリ金属とからなり、Zrはアルカリ金属に対するモル比で0.05～2含まれ、Siはアルカリ金属に対するモル比で0.003～1含まれる排ガス浄化用触媒に排ガスを接触させ、排ガス中のNO_xを還元浄化させることにある。

【0013】第3発明の排ガス浄化用触媒は、第1発明の排ガス浄化用触媒においてアルカリ金属はCsであることを特徴とする。さらに第4発明の排ガス浄化方法

は、第2発明の排ガス浄化方法において排ガス浄化用触媒中に含まれるアルカリ金属はCsであることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法では、リーン雰囲気の排ガス中のNO_xがアルカリ金属に吸収され、リッチ雰囲気となったときに放出されて排ガス中のHCやCO等の還元性成分と反応し還元浄化される。ここで例えばCsを単独酸化物として多孔質担体に担持させた場合には、Csは800℃以上の高温にさらされることにより遊離して担体外へ蒸散してしまう。そこで本発明では、アルカリ金属とともにZr及びSiの少なくとも一方を複合担持している。この場合、アルカリ金属は高温においてZr又はSiとの複合化合物として存在していると考えられ、蒸散が防止され担体上に安定して存在し続けることができる。

【0015】一方、この複合化合物は、触媒貴金属の触媒作用が衰えられる300～500℃付近では結合力が弱まり、NO_xのアタックなどによりアルカリ金属のNO_xの吸収能が復活するものと考えられ、Zr又はSiの存在によるアルカリ金属のNO_xの吸収能への影響はほとんどない。多孔質担体としては、アルミナ、チタニア、シリカ、アルミナ、ゼオライトなどの高比表面積を有する耐熱性無機酸化物が挙げられる。なかでも活性アルミナは高耐熱性、高比表面積を有するために好ましい。この多孔質担体の形状は、ガスと触媒貴金属との接触効率が高ければ特に制限されず、ペレット状、ハニカム状などすることができる。そして多孔質担体自体からその形状に形成してもよく、コーディエライトやメタルなどから形成されたモノリス基材に多孔質担体をコートして用いることもできる。

【0016】触媒貴金属としては、従来と同様にPt、Rh、Pdなどを用いることができる。その担持量は、多孔質担体1リットル当たり、Pt及びPdの場合は0.1～10gが好ましく、1～5gが特に好ましい。またPdの場合は0.015～2gが好ましく、0.01～1gが特に好ましい。触媒貴金属の担持量がこの範囲より少ないと良好な活性が得られず、この範囲を超えて担持しても効果が飽和するとともに高価となる。

【0017】なお、触媒貴金属を多孔質担体に担持させるには、その塩化物や硝酸塩等を用いて、含浸法、噴霧法、スラリー混合法などを利用して従来と同様に担持させることができる。アルカリ金属としては、Li、Na、K、Rb、Csが挙げられ、なかでも高温で特に蒸散し易いCsが特に推奨される。このアルカリ金属の担持量は、多孔質担体1リットル当たり0.01～0.5モルの範囲とすることが好ましい。0.01モル/Lより少ないと十分なNO_xの吸収能が得られずNO_xの浄化性能に劣り、0.5モル/Lを超えて担持してもNO_xの吸収能が飽和し、アルカリ金属が触媒貴金属の表面を被覆

してしまうために触媒活性が低下する。0.05～0.3モル/Lの範囲が特に好ましい。

【0018】Zrの担持量は、アルカリ金属に対するモル比で0.05～2とされる。0.05より少ないとアルカリ金属の蒸散を抑制する効果が十分に得られず、2を超えて担持しても効果が飽和するとともにアルカリ金属のNO_x吸収能を低下させるので好ましくない。アルカリ金属に対するモル比で0.8～1.2の範囲が特に好ましい。

【0019】またSiの担持量は、アルカリ金属に対するモル比で0.003～1とされる。0.003より少ないとアルカリ金属の蒸散を抑制する効果が十分に得られず、1を超えて担持しても効果が飽和するとともにアルカリ金属のNO_x吸収能を低下させるので好ましくない。アルカリ金属に対するモル比で0.008～0.1の範囲が特に好ましい。

【0020】ZrとSiはいずれか一方を担持してもよいし、両方を共存させることもできる。共存させる場合の担持量は、Zr及びSiはそれぞれ上記の範囲と同様である。なおZr及び/又はSiの担持法は、通常の含浸法で担持させてもよいし、アルカリ金属と固溶させて担持させることもできる。

【0021】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の例において「部」は*

＊特にことわらない限り「重量部」を示す。

<触媒の調製>アルミナ粉末100部と、アルミナゾル（アルミナ含有率10重量%）70部と、40重量%硝酸アルミニウム水溶液15部及び水30部を混合し、コーティング用スラリーを調製した。

【0022】このスラリーにコーディエライト質ハニカム担体を浸漬し、引き上げた後余分なスラリーを吹き払い、乾燥後600℃で1時間焼成してアルミナコート層を形成した。コート量はハニカム担体の体積1リットル当たり120gである。このアルミナコート層をもつハニカム担体を、ジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後250℃で乾燥してPtを担持した。次いで硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後250℃で乾燥してRhを担持させた。Pt及びRhの担持量は表1に示すとおりである。

【0023】次に、Cs、Zr及びSiの水溶性化合物の水溶液を用意し、表1に示す担持量となるように混合した混合溶液に上記のPt-Rh担持担体をそれぞれ浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払って乾燥後600℃で1時間焼成して、表1に示す9種類の触媒を調製した。

【0024】

【表1】

		Pt (g/L)	Rh (g/L)	Cs (mol/L)	Zr (mol/L)	Si (mol/L)
実 施 例	1	2	0.1	0.1	0.005	—
	2	2	0.1	0.1	0.1	—
	3	2	0.1	0.1	0.2	—
	4	2	0.1	0.3	—	0.0024
	5	2	0.1	0.3	—	0.0075
	6	2	0.1	0.3	—	0.012
比 較 例	1	2	0.1	0.1	0.001	—
	2	2	0.1	0.1	0.5	—
	3	2	0.1	0.3	—	—

それぞれの触媒は、表2に示すモデルガスを用い、入りガス温度900℃にてリーン雰囲気モデルガスを1分間接触させリッチ雰囲気のモデルガスを4分間接触させ

る処理を交互に5時間行う熱処理を行った。

【0025】

【表2】

	NO	C _s H ₆	CO/H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
リッチ	1530ppm	1890ppmC	0.92%	0.16%	7.83%	3%	残部
リーン	1450ppm	1770ppmC	0.08%	6.09%	7.43%	3%	残部

＜評価試験＞熱処理後の各触媒を評価装置に配置し、ガス流量30L/minにて表3に示すストイキ雰囲気（ガスとリーン雰囲気のガスを2分間ずつ交互に流して、入りガス温度が300℃、400℃及び500℃のとき）のNO_x 浄化率を測定した。また熱処理後の各触媒中の* C_sの量を測定し、熱処理前のC_s量に対する残存率を測定した。なお、各触媒の容積は35ccである。結果を表4に示す。
【0026】
【表3】

	NO	C _s H ₆	CO/H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
ストイキ	0ppm	2130ppmC	0.97%	0.25%	10%	3%	残部
リーン	560ppm	3450ppmC	0.17%	7.88%	10%	3%	残部

【0027】

※20※【表4】

		モル比		NO _x 浄化率 (%)			C _s 残存率 (%)
		Zr/Cs	Si/Cs	300℃	400℃	500℃	(%)
実施例	1	0.05	—	31	44	32	76.8
	2	1.0	—	35	48	32	78.0
	3	2.00	—	34	45	35	80.1
	4	—	0.008	38	51	38	76.2
	5	—	0.025	37	48	34	80.5
	6	—	0.04	36	48	35	79.6
比較例	1	0.01	—	27	41	27	71.8
	2	5.0	—	20	30	25	80.0
	3	—	—	27	40	27	55.3

＜評価＞表4より、各実施例は比較例3に比べて低温域～高温域で高いNO_x 浄化率を示し、NO_x 浄化性能に優れている。これはZr又はSiをCsと共存させたことによる効果であることが明らかである。また比較例1、2のように、Zr又はSiの担持量が所定範囲を外れた場合には、上記効果が得られないこともわかる。

【0028】つまり比較例3では、Zr及びSiが含ま

れないために熱処理後のC_sの残存率が低くなっている。また比較例1ではZrの含有量が少ないために、熱処理後のC_sの残存率が低い。したがって比較例1及び比較例3では、NO_x 浄化率が実施例に比べて低くなっている。そして比較例2では、Zrの含有量が多いため熱処理後のC_sの残存率が高いものの、過剰のZrがC_sのNO_x 吸収能を低下させるためNO_x 浄化率が実施

例に比べて低くなっている。

【0029】一方、各実施例では適切な範囲のZr又はSiが含まれているために、熱処理後のCsの残存率が75%以上と高くCsの蒸散が抑止されている。したがって熱処理後にもCsのNO_x吸蔵能が高く維持され、これにより高いNO_x浄化率が得られている。 *

*【0030】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法によれば、高温時のアルカリ金属の蒸散が防止されているので、低温域から高温域まで高いNO_x浄化率が得られ、高温耐久性に優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 齋木 基久
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字播道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 小川 修
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
(72)発明者 三好 直人
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A catalyst for emission gas purification, wherein it has the following, a zirconium is contained 0.05-2 by a mole ratio to an alkaline metal and silicon is contained 0.003-1 by a mole ratio to an alkaline metal.

In hyperoxia atmosphere exceeding a stoichiometric ratio required for an oxygen density in exhaust gas to oxidize a reducible component in this exhaust gas, nitrogen oxides in this exhaust gas are absorbed, It is a catalyst for emission gas purification which carries out reduction purifying of said nitrogen oxides which an oxygen density in this exhaust gas absorbed in a chemical equivalent point or a reducing atmosphere which is below said stoichiometric ratio by said reducible component, and is a porous carrier.

a zirconium supported by this porous carrier and silicon -- at least -- on the other hand.
Catalyst precious metals and an alkaline metal.

[Claim 2]An exhaust gas purifying method which it has the following, and a zirconium is contained 0.05-2 by a mole ratio to an alkaline metal, and is characterized by silicon's contacting exhaust gas for a catalyst for emission gas purification included 0.003-1 by a mole ratio to an alkaline metal, and carrying out reduction purifying of the nitrogen oxides in this exhaust gas.

In hyperoxia atmosphere exceeding a stoichiometric ratio required for an oxygen density in exhaust gas to oxidize a reducible component in this exhaust gas, nitrogen oxides in this exhaust gas are absorbed, It is an exhaust gas purifying method which carries out reduction purifying of said nitrogen oxides which an oxygen density in this exhaust gas absorbed in a chemical equivalent point or a reducing atmosphere which is below said stoichiometric ratio by said reducible component, and is a porous carrier.

a zirconium supported by this porous carrier and silicon -- at least -- on the other hand.

Catalyst precious metals and an alkaline metal.

[Claim 3]The catalyst for emission gas purification according to claim 1, wherein an alkaline metal is caesium.

[Claim 4]The exhaust gas purifying method according to claim 2, wherein an alkaline metal contained in a catalyst for emission gas purification is caesium.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention the exhaust gas discharged from an internal-combustion engine about the catalyst for emission gas purification and exhaust gas purifying method to purify in more detail, The carbon monoxide (CO) contained in the exhaust gas of hyperoxia, i.e., exhaust gas, It is related with the catalyst for emission gas purification and exhaust gas purifying method which can carry out reduction purifying of the nitrogen oxides (NO_x) in the exhaust gas containing oxygen more superfluous than the amount of oxygen required to oxidize thoroughly reducible components, such as hydrogen (H_2) and hydrocarbon (HC), efficiently.

[0002]

[Description of the Prior Art]The three way component catalyst which performs oxidation of CO and HC and reduction of NO_x , and purifies exhaust gas as a catalyst for emission gas purification of a car conventionally is used. The porous carrier layer which becomes a heat-resistant substrate which consists of cordierites etc., for example from gamma-alumina as such a three way component catalyst is formed, The thing which made the porous carrier layer support catalyst precious metals, such as platinum (Pt), rhodium (Rh), and palladium (Pd), is known widely (for example, JP,56-27295,B etc.).

[0003]On the other hand, carbon dioxide (CO_2) in the exhaust gas discharged from internal-combustion engines, such as a car, is made into a problem from a viewpoint of earth environment protection, and promising ** what is called of the lean burn which carries out lean combustion in hyperoxia atmosphere as the solution is carried out in recent years. In this lean burn, since the amount of the fuel used is reduced, fuel consumption can improve, and

generating of CO_2 which is a combustion gas can be controlled.

[0004]On the other hand, as for the conventional three way component catalyst, an air-fuel ratio oxidizes and returns simultaneously CO in the exhaust gas with which the gaseous mixture of theoretical air fuel ratio (SUTOIKI) burned, HC, and NO_x . It purifies and sufficient purification performance is not shown to reduction removal of NO_x under the hyperoxia atmosphere of the exhaust gas at the time of lean burn. For this reason, development of the catalyst for emission gas purification and exhaust gas purifying system which can purify NO_x efficiently under hyperoxia atmosphere is desired.

[0005]Then, the applicant for this patent has proposed the exhaust gas purifying method using the catalyst for emission gas purification which supported the alkaline metal previously represented by potassium (K) and sodium (Na) and Pt (JP,6-31139,A). Alkaline metals, such as lithium (Li), Na and K, and caesium (Cs), The catalyst for emission gas purification which supported at least barium (Ba), and Pt and/or Pd is also proposed (JP,6-142458,A). [a kind of metal chosen from the group of iron (Fe), nickel (nickel), cobalt (Co), and magnesium (Mg), and]

[0006]According to these catalysts for emission gas purification, nitrogen oxides (NO_x) are absorbed by what is called NO_x absorbers, such as an alkaline metal, in the hyperoxia atmosphere (lean atmosphere) exceeding a stoichiometric ratio required to oxidize the reducible component in exhaust gas. That is, it is presumed that alkaline metals are supported as an independent oxide, and it is thought that NO_x is absorbed because it reacts to NO_x and generates a nitrate.

[0007]And absorbed NO_x is emitted when an oxygen density becomes a chemical equivalent point (theoretical air fuel ratio: SUTOIKI) or less than it (rich atmosphere), it reacts to reducible components contained in exhaust gas, such as HC and CO, and reduction purifying is carried out. Therefore, by making periodically into SUTOIKI or a rich side gaseous mixture supplied to a lean burn engine, Being able to carry out reduction purifying of the NO_x absorbed by NO_x absorber, NO_x absorber absorbs NO_x again in the following lean atmosphere. Thereby, the good purification performance of NO_x is obtained at the Lean side.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the lean atmosphere of air-fuel ratio (A/F) =18, in the above-mentioned gazette, it runs after the durability test of 50 hours, and in the 10-15 mode with the entering gas temperature of 650 **, and the purifying rate is evaluated in it. In this evaluation test, the temperature region where the catalyst for emission gas purification is exposed is 250-300 **, and has the purification performance which was excellent when it was

this range.

[0009]However, if highly-efficient-izing of an engine in recent years, the spread of highways, etc. are taken into consideration, opportunity of the catalyst for emission gas purification which is further exposed to an elevated temperature to be 400-500 ** will increase. For this reason, the catalyst for emission gas purification is asked for the further high temperature durability. Then, invention-in-this-application persons investigated high temperature durability about the catalyst for emission gas purification using the alkaline metal as a NO_x absorber. As a result, when exposed to an about 900 ** excessive elevated temperature, the alkaline metal transpired, and it became clear that NO_x purifying rate falls.

[0010]This invention is made in view of such a situation, even when exposed to an elevated temperature, evapotranspiration of an alkaline metal is prevented, and it aims at maintaining NO_x purification performance high from low temperature to an elevated temperature.

[0011]

[Means for Solving the Problem]The feature of a catalyst for emission gas purification of this invention which solves an aforementioned problem, NO_x in exhaust gas is absorbed in hyperoxia atmosphere exceeding a stoichiometric ratio required for an oxygen density in exhaust gas to oxidize a reducible component in exhaust gas, Are NO_x which an oxygen density in exhaust gas absorbed in a chemical equivalent point or a reducing atmosphere which is below a stoichiometric ratio a catalyst for emission gas purification which carries out reduction purifying by a reducible component, and A porous carrier, It is in consisting of at least one side, and catalyst precious metals and an alkaline metal of Zr and Si which were supported by porous carrier, Zr being contained 0.05-2 by a mole ratio to an alkaline metal, and Si being contained 0.003-1 by a mole ratio to an alkaline metal.

[0012]The feature of an exhaust gas purifying method of this invention absorbs NO_x in exhaust gas in hyperoxia atmosphere exceeding a stoichiometric ratio required for an oxygen density in exhaust gas to oxidize a reducible component in exhaust gas, Are NO_x which an oxygen density in exhaust gas absorbed in a chemical equivalent point or a reducing atmosphere which is below a stoichiometric ratio an exhaust gas purifying method which carries out reduction purifying by a reducible component, and A porous carrier, It consists of at least one side, and catalyst precious metals and an alkaline metal of Zr and Si which were supported by porous carrier, It is in being contained 0.05-2 by a mole ratio to an alkaline metal, Si contacting exhaust gas for a catalyst for emission gas purification included 0.003-1 by a mole ratio to an alkaline metal, and Zr carrying out reduction purifying of the NO_x in exhaust gas.

[0013]A catalyst for emission gas purification of the 3rd invention is characterized by an alkaline metal being Cs in a catalyst for emission gas purification of the 1st invention.

Furthermore, it is characterized by an alkaline metal in which an exhaust gas purifying method of the 4th invention is included in a catalyst for emission gas purification in an exhaust gas purifying method of the 2nd invention being Cs.

[0014]

[Embodiment of the Invention] In the catalyst for emission gas purification and exhaust gas purifying method of this invention, it is emitted, when NO_x in the exhaust gas of lean atmosphere is absorbed by the alkaline metal and becomes a rich atmosphere, and it reacts to reducible components, such as HC in exhaust gas, and CO, and reduction purifying is carried out. When a porous carrier is made to support by using Cs as an independent oxide here, Cs will be separated by being exposed to a not less than 800 °C elevated temperature, and will transpire out of a carrier. So, in this invention, compound support of either [at least] Zr or Si is carried out with the alkaline metal. In this case, it is thought that it exists as a conjugated compound with Zr or Si in an elevated temperature, evapotranspiration is prevented, and an alkaline metal is stabilized on a carrier, and can continue existing.

[0015] On the other hand near 300-500 °C the catalysis of catalyst precious metals is done so, as for this conjugated compound, associative strength becomes weaker, It is thought that NO_x absorption power of an alkaline metal revives by the attack of NO, etc., and there is almost no influence of NO_x absorption power on the alkaline metal by existence of Zr or Si. As a porous carrier, the heat-resistant inorganic oxide which has the high specific surface area of alumina, a titania, silica alumina, zeolite, etc. is mentioned. Since it has high heat resistance and high specific surface area, activated alumina is especially preferred. Especially if the shape of this porous carrier has the high contacting efficiency of gas and catalyst precious metals, it will not be restricted, but it can be made into a pellet type, honeycomb shape, etc. And it may form in the shape from the porous carrier itself, and the coat of the porous carrier can be carried out to the monolith substrate formed from cordierite, a metal, etc., and it can also be used for it.

[0016] As catalyst precious metals, Pt, Rh, Pd, etc. can be used as usual. Per 1 l. of porous carriers, and in the case of Pt and Pd, 0.1-10g are preferred, and, as for the holding amount, 1- especially 5g are preferred. In the case of Pd, 0.015-2g are preferred, and it is preferred. [of 0.01-especially 1g] It becomes expensive while an effect is saturated, even if good activity will not be acquired but it will support exceeding this range, if there are few holding amounts of catalyst precious metals than this range.

[0017] In order to make a porous carrier support catalyst precious metals, it can be made to support it as usual using the impregnating method, an atomizing process, a slurry mixed method, etc. using the chloride, nitrate, etc. As an alkaline metal, Li, Na, K, Rb, and Cs are mentioned and especially Cs that transpires easily especially at an elevated temperature especially is recommended. As for the holding amount of this alkaline metal, it is preferred to

consider it as the range of 0.01-0.5 mol per l. of porous carrier. If less than 0.01 mol / L, even if sufficient NO_x absorption power will not be obtained, but it will be inferior to NO_x purification performance and it will support exceeding 0.5 mol / L, in order that NO_x absorption power may be saturated and an alkaline metal may cover the surface of catalyst precious metals, catalytic activity falls. Especially the range of 0.05-0.3 mol / L is preferred.

[0018]The holding amount of Zr is set to 0.05-2 by the mole ratio to an alkaline metal. Since NO_x absorption power of an alkaline metal will be reduced while an effect is saturated, even if the effect which controls evapotranspiration of an alkaline metal is not fully acquired but supports exceeding 2 if less than 0.05, it is not desirable. Especially the range of 0.8-1.2 is preferred at the mole ratio to an alkaline metal.

[0019]The holding amount of Si is set to 0.003-1 by the mole ratio to an alkaline metal. Since NO_x absorption power of an alkaline metal will be reduced while an effect is saturated, even if the effect which controls evapotranspiration of an alkaline metal is not fully acquired but supports exceeding 1 if less than 0.003, it is not desirable. Especially the range of 0.008-0.1 is preferred at the mole ratio to an alkaline metal.

[0020]Zr and Si may support either and can also make both live together. Zr and Si of the holding amount in the case of making it live together are the same as that of the above-mentioned range respectively. The method of supporting Zr and/or Si may be made to support with the usual impregnating method, can be made to be able to dissolve with an alkaline metal and can also be made to support.

[0021]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example explain this invention still more concretely. A "weight section" is shown unless in particular a "part" refuses in the following examples.

15 copies of aluminium nitrate solution and 30 copies of water were mixed with 100 copies of <preparation of catalyst> alumina powder 40% of the weight with 70 copies of alumina sols (10 % of the weight of alumina content), and the slurry for coating was prepared.

[0022]After immersing and pulling up the nature honeycomb carrier of cordierite to this slurry, the excessive slurry was blown off, and it calcinated at 600 ** after desiccation for 1 hour, and the alumina coated layer was formed. The amount of coats is 120g per volume of 1 l. of a honeycomb carrier. After having immersed the honeycomb carrier with this alumina coated layer in the dinitrodiammine platinum solution, pulling up it and blowing off excessive waterdrop, it dried at 250 ** and Pt was supported. Subsequently, after being immersed in nitric acid rhodium solution, pulling up and blowing off excessive waterdrop, it dried at 250 ** and Rh was made to support. The holding amount of Pt and Rh is as being shown in Table 1.

[0023]Next, the solution of the water soluble compounds of Cs, Zr, and Si was prepared, and

the above-mentioned Pt-Rh carrier was immersed, respectively in the mixed solution mixed so that it might become a holding amount shown in Table 1, was pulled up to it, excessive waterdrop was blown off, it calcinated at 600 ** after desiccation for 1 hour, and nine kinds of catalysts shown in Table 1 were prepared.

[0024]

[Table 1]

		P t (g/L)	R h (g/L)	C s (mol/L)	Z r (mol/L)	S i (mol/L)
実 施 例	1	2	0. 1	0. 1	0.005	
	2	2	0. 1	0. 1	0. 1	—
	3	2	0. 1	0. 1	0. 2	—
	4	2	0. 1	0. 3	—	0.0024
	5	2	0. 1	0. 3	—	0.0075
	6	2	0. 1	0. 3	—	0.012
比 較 例	1	2	0. 1	0. 1	0.001	—
	2	2	0. 1	0. 1	0. 5	—
	3	2	0. 1	0. 3	—	—

Each catalyst performed heat treatment which performs by turns processing to which the model gas of lean atmosphere is contacted for 1 minute with the entering gas temperature of 900 **, and model gas of a rich atmosphere is contacted for 4 minutes for 5 hours using the model gas shown in Table 2.

[0025]

[Table 2]

	NO	C ₃ H ₆	CO/H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
リッチ	1530ppm	1890ppmC	0.92%	0.16%	7.83%	3%	残部
リーン	1450ppm	1770ppmC	0.08%	6.09%	7.43%	3%	残部

Each catalyst after <evaluation test> heat treatment has been arranged to the evaluation system, the gas of SUTOIKI atmosphere and the gas of lean atmosphere which are shown in Table 3 by gas mass flow 30 L/min were passed by turns for 2 minutes at a time, and NO_x purifying rate in case entering gas temperature is 300 **, 400 **, and 500 ** was measured. The quantity of Cs in each catalyst after heat treatment was measured, and the survival rate over the amount of Cs before heat treatment was measured. The capacity of each catalyst is 35 cc. A result is shown in Table 4.

[0026]

[Table 3]

	NO	C ₃ H ₆	CO/H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
ストイキ	0ppm	2130ppmC	0.97%	0.25%	10%	3%	残部
リーン	560ppm	3450ppmC	0.17%	7.88%	10%	3%	残部

[0027]

[Table 4]

		モル比		NO _x 浄化率 (%)			Cs 残存率 (%)
		Zr/Cs	Si/Cs	300℃	400℃	500℃	
実施例	1	0.05	—	31	44	32	76.8
	2	1.0	—	35	48	32	78.0
	3	2.00	—	34	45	35	80.1
	4	—	0.008	38	51	36	76.2
	5	—	0.025	37	48	34	80.5
	6	—	0.04	36	48	35	79.6
比較例	1	0.01	—	27	41	27	71.8
	2	5.0	—	20	30	25	80.0
	3	—	—	27	40	27	55.3

Each example shows high NO_x purifying rate by the low temperature region - a pyrosphere compared with the comparative example 3, and excels the <evaluation> table 4 in NO_x purification performance. It is clear that this is an effect by having made Zr or Si coexist with Cs. Like the comparative examples 1 and 2, when the holding amount of Zr or Si separates from a prescribed range, it also turns out that the above-mentioned effect is not acquired. [0028] That is, in the comparative example 3, the survival rate of Cs after heat-treating, since Zr and Si are not contained is low. In the comparative example 1, since there is little content of Zr, the survival rate of Cs after heat treatment is low. Therefore, in the comparative example 1 and the comparative example 3, NO_x purifying rate is low compared with the example. And in the comparative example 2, since there is much content of Zr, although the survival rate of Cs after heat treatment is high, in order that superfluous Zr may reduce NO_x absorption power of Cs, NO_x purifying rate is low compared with the example.

[0029] On the other hand, in each example, since Zr or Si of the suitable range is contained, the survival rate of Cs after heat treatment is as high as not less than 76%, and evapotranspiration of Cs is deterred. Therefore, NO_x occlusion ability of Cs is highly

maintained also after heat treatment, and, thereby, high NO_x purifying rate is acquired.

[0030]

[Effect of the Invention] That is, since evapotranspiration of the alkaline metal at the time of an elevated temperature is prevented according to the catalyst for emission gas purification and exhaust gas purifying method of this invention, NO_x purifying rate high from a low temperature region to a pyrosphere is acquired, and it excels in high temperature durability.

[Translation done.]